

61

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Int. Cl.:

C 01 b, 25/32

C 05 b, 9/00

A 23 k

62

Deutsche Kl.:

12 i, 25/32

16 a, 9/00

53 g, 4/04

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1925 180

Aktenzeichen: P 19 25 180.0

Anmeldetag: 17. Mai 1969

Offenlegungstag: 26. November 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Magnesiumalkaliphosphat-Gips-Mischverbindungen und deren Verwendung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Müller, Dr. Dipl.-Chem. Frank, 8091 Evenhausen

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt:

Erfinder ist der Anmelder

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1 925 180

BEST AVAILABLE COPY

11.70-009 848/1736

6/90

1925180

Dr. Frank Müller

8091 Ebenhausen

bei Wasserburg am Inn

Verfahren zur Herstellung von Magnesiumalkaliphosphat-Gips-Mischverbindungen und deren Verwendung.

Magnesiumkaliumphosphat wurde als Düngemittel beschrieben (1), das wegen seiner Wasserunlöslichkeit Vorteile gegenüber konventionellen K-Düngemitteln hat: das K ist pflanzenverfügbar, wird aber im Boden nicht ausgewaschen. Magnesiumkaliumphosphat ist ein Kalium-Vorratsdünger, der als weitere Bestandteile nur den Pflanzenwuchs fördernde Stoffe, nämlich Mg und P, enthält. Ein großer Nachteil besteht darin, daß die Verbindung für ein Düngemittel relativ teuer ist und deshalb nur für Spezialkulturen in Frage kommt. $MgKPO_4 \cdot H_2O$ wird nämlich hergestellt, indem $MgSO_4$ oder $MgCl_2$ mit einem großen Überschuß an K_2HPO_4 umgesetzt wird (2), oder indem MgO mit KOH und H_3PO_4 zu $MgKPO_4 \cdot H_2O$ reagiert.

Das Verfahren würde sich wesentlich verbilligen, wenn es gelänge, anstelle des teuren KOH K_2SO_4 einzusetzen. Das ist möglich, wenn man die SO_4^{2-} -Ionen durch Ca^{+2} -Ionen abfängt, wobei der entstehende Gips zwar das Düngemittel $MgKPO_4 \cdot H_2O$ verdünnt, wertmäßig aber nicht verschlechtert, weil auch Ca und S Pflanzennährstoffe sind. Weiterhin ergibt sich der Vorteil, daß $MgKPO_4 \cdot H_2O$ - $CaSO_4$ - Mischverbindungen, die nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren hergestellt sind, eine bessere Zersetzbarkeit in Wasser aufweisen, als $MgKPO_4 \cdot H_2O$ oder mechanische $MgKPO_4 \cdot H_2O$ - $CaSO_4$ - Gemische, sodaß mit diesem Verfahren die Wasserlöslichkeit des Depotdüngers nach Wunsch eingestellt werden kann.

Das bisher Gesagte läßt sich vollkommen auf $MgNaPO_4 \cdot 1,5 H_2O$ übertragen. Die Verbindung ist ein wertvoller Na-Depotdünger, wobei die große Bedeutung, die Na für die Pflanzenernährung hat, erst in den letzten Jahren deutlich erkannt wird. Auch bei dieser Verbindung ist neben der H_3PO_4 das $NaOH$ der kostenbestimmende Faktor. Beim $MgNaPO_4 \cdot 1,5 H_2O$ erhöht sich ebenfalls die Wasserlöslichkeit, wenn eine Mischverbindung mit Gips gebildet wird.

009848/1736

BAD ORIGINAL

Die Reaktionen zur Herstellung der Verbindungen verlaufen prinzipiell nach folgenden Gleichungen:

- 1) $\text{MgAPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ CaSO}_4$ A = Na oder K
Dolomit gebr.
 $(0,5 \text{ CaO} + 0,5 \text{ MgO}) + 0,5 \text{ MgO} + \text{A}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{MgAPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ CaSO}_4$
- 2) $\text{MgAPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$
Dolomit gebr. Schönit oder Astrakanit
 $(0,5 \text{ CaO} + 0,5 \text{ MgO}) + 0,5 \text{ CaO} + (0,5(\text{MgSO}_4 + \text{A}_2\text{SO}_4) \times \text{H}_2\text{O}) + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{MgAPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$
- 3) $\text{MgAPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1,5 \text{ CaSO}_4$
Superphosphat
 $(0,5 \text{ Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}) + 0,5 \text{ A}_2\text{SO}_4 + \text{MgO} = \text{MgAPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1,5 \text{ CaSO}_4$

Die Herstellung der Verbindungen wird in nachstehenden Beispielen beschrieben, wobei, wenn die Reaktion zu $\text{MgKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + x \text{ CaSO}_4$ dargestellt wird, die Methode genauso für $\text{MgNaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + x \text{ CaSO}_4$ gilt und umgekehrt.

Beispiel 1: $\text{MgNaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ CaSO}_4$

61,5 g Dolomit gebrannt (entspricht 28 g CaO und 19,8 g MgO) wurden mit 71 g Na_2SO_4 in 275 ml Wasser eine Stunde bei 80°C gerührt. Anschließend kamen 20,5 g MgO hinzu und nach einer weiteren Stunde 115 g H_3PO_4 85 %ig. Nach Zugabe der H_3PO_4 entstand ein knetbarer Brei, der pH-Wert lag bei 6. Nach 30 Minuten nahm der Brei eine krümelige Konsistenz an. Das Restwasser wurde im Trockenschrank bei 140°C entfernt. Das Reaktionsprodukt - Ausbeute 225 g - hat folgende Analyse:

	berechnet	%	gefunden
Mg	10,7		11,1
Na	10,0		10,3
P	13,6		13,5
Ca	8,8		9,5
H_2O	7,9		6,1

217 g des Produktes wurden nach dem Trocknen gemahlen und eine Stunde in 1 Liter Wasser bei 80°C gerührt, anschließend abgesaugt und erneut bei 140°C getrocknet. Die Ausbeute betrug 181 g = 83 %. Der Na-Gehalt

009848/1736

BAD ORIGINAL

lag bei 7,8 %, d.h. 24 % des Natriums waren wasserlöslich.

$\text{MgKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ CaSO}_4$ wurde in derselben Weise hergestellt.

Ansatz: 87 g K_2SO_4 in 500 ml H_2O , dazu

61,5 g Dolomit gebrannt und

20,5 g MgO , anschließend

115 g H_3PO_4 85 %ig

Ausbeute: 245 g

Analyse:	berechnet	%	gefunden
Mg	9,9		9,7
K	16,0		16,8
P	12,7		12,7
Ca	8,2		9,2
H_2O	7,3		5,4

236 g des getrockneten Produktes wurden gemahlen und eine Stunde in 1 Liter Wasser bei 80° gerührt. Nach dem Absaugen und Trocknen lag die Ausbeute bei 205 g (87 %). Der K-Gehalt betrug 13,8 %, d.h. 18 % des Kaliums waren wasserlöslich.

Beispiel 2: $\text{MgKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$

182 g Leonit ($\text{MgSO}_4 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$) 93 %ig wurden in 500 ml H_2O gelöst und mit 59,3 g Dolomit gebrannt ($\text{MgO} + \text{CaO}$) 81 %ig 6 Stunden bei 80° gerührt (A). Gleichzeitig wurden in einer Porzellanschale 31 g CaO 90 %ig mit 115 g H_3PO_4 85 %ig in 250 ml H_2O 6 Stunden bei 80° digeriert (B). Nach dieser Zeit wurde die Suspension A zur Suspension B in die Porzellanschale gegeben. Es entstand ein gut Knetbarer Brei, der pH -Wert lag bei 4. Nach 2 Stunden war der pH auf 6 gestiegen und der Brei wurde krümelig. Nach dem Trocknen bei 140° verblieben 322 g Produkt mit folgender Analyse:

	berechnet	%	gefunden
Mg	7,8		8,3
K	12,5		11,9
P	9,9		9,6
Ca	12,8		13,5
H_2O	5,8		4,6

320 g des Produktes wurden gemahlen und mit 1,2 l Wasser eine Stunde bei 80° gerührt. Nach dem Absaugen und Trocknen betrug die Ausbeute 290 g (91 %). Der K-Gehalt lag bei 10,5 %.

009848/1736

BAD ORIGINAL

Das $\text{MgNaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$ wurde in derselben Weise hergestellt.

Ansatz: 200 g Astrakanit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 92 %ig

59,5 g Dolomit gebrannt 81 %ig

31,1 g CaO 90 %ig

115 g H_3PO_4 85 %ig

Ausbeute: 306 g.

Analyse:	berechnet	%	gefunden
Mg	8,2		7,8
Na	7,8		9,0
P	10,5		10,1
Ca	13,5		14,2
H_2O	6,1		5,2

300 g des Produkts wurden eine Stunde bei 80° in 1,2 l Wasser gerührt.

Nach dem Absaugen und Trocknen betrug die Ausbeute 250 g (84 %). Der Na-Gehalt lag bei 5,1 %.

Beispiel 3: $\text{MgKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1,5 \text{ CaSO}_4$

263 g handelsübliches Superphosphat ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{ CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

in 350 ml Wasser wurden 6 Stunden mit 55 g K_2SO_4 bei 80°C gerührt.

Danach wurde 31 g MgO 87 %ig zugefügt. Vor der MgO-Zugabe lag der pH -Wert bei 2, nachher bei 4. Es entstand ein gut knetbarer Brei. Nach 40 Minuten war der pH -Wert auf 6 gestiegen und die Masse wurde steif und krümelig, sodaß sie sich nur mehr schwer kneten ließ. Nach dem Trocknen bei 140°C betrug die Ausbeute 316 g.

Analyse:	berechnet	%	gefunden
Mg	6,4		5,7
K	10,3		8,4
P	8,1		7,6
Ca	15,8		16,6
H_2O	4,7		3,7

308 g wurden eine Stunde bei 80° in 1,2 l Wasser gerührt. Nach dem Absaugen und Trocknen betrug die Ausbeute 285 g (93 %). Der K-Gehalt lag bei 7,2 %.

Der $\text{MgNaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1,5 \text{ CaSO}_4$ - Ansatz wurde analog durchgeführt. Anstelle von 54,8 g K_2SO_4 wurden 47,3 g Na_2SO_4 eingesetzt. Es wurden 306 g Produkt mit folgender Analyse erhalten:

009848/1736

BAD ORIGINAL

BEST AVAILABLE COPY

	berechnet	%	gefunden
Mg	6,7		5,8
Na	6,3		5,3
P	8,5		7,7
Ca	16,5		16,3
H ₂ O	4,9		3,5

292 g wurden eine Stunde bei 80°C mit 1 Liter Wasser gerührt. Nach dem Absaugen und Trocknen lag die Ausbeute bei 254 g (87 %). Der Na-Gehalt war auf 3,9 % gefallen.

Die in den Beispielen 1 - 3 beschriebenen Reaktionen können großtechnisch kontinuierlich durchgeführt werden. Die Apparatur, die in beiliegender Zeichnung beschrieben wird, ist für alle 3 Reaktionen dieselbe.

Bei Reaktion 1 ($\text{MgAlPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ CaSO}_4$) wird in Anmischbehälter 1 in einer wässrigen Lösung von Natrium- oder Kaliumsulfat gebrannter Dolomit aus Silo B gerührt. Im Rührbehälter 2 wird MgO aus Silo C mit H_3PO_4 aus Tank D vermischt. Die Konzentration der Phosphorsäure kann von 25 - 50 % schwanken. Je konzentrierter die Säure ist, desto mehr Wasser wird zum Lösen des Alkalisulfates genommen. Behälter 1 und 2 speisen ständig die Reaktionsschnecke 3, in der die Hauptreaktion stattfindet. Von Schnecke 3 wird das Gut in den Drehtrockner 4 gefördert. Hier findet beim Trocknen die Nachreaktion statt. Von 4 geht das Produkt entweder in eine Mühle 5 oder, wenn es als Granulat anfallen soll, was durch eine Zusatzeinrichtung der Reaktionsschnecke möglich ist, auf ein Schüttelsieb 6. Das Endprodukt läuft aus der Mühle 5 oder vom Sieb 6 in einen Vorratssilo 7. Das Über- und Unterkorn von Sieb 6 wird über den Zwischenbehälter 8 wieder der Reaktionsschnecke 3 zugeführt.

Bei Reaktion 2 ($\text{MgAlPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$) wird in 1 gebrannter Dolomit aus B mit Schönit oder Astrakanit aus A umgesetzt, während in 2 CaO aus C mit H_3PO_4 aus D reagiert.

Bei Reaktion 3 ($\text{MgAlPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1,5 \text{ CaSO}_4$) wird in 1 Superphosphat aus B mit Natrium- oder Kaliumsulfat umgesetzt; in 2 mischt man gleichzeitig MgO aus C mit so viel Wasser, daß ein gerade noch rührbarer Brei entsteht. Im weiteren verläuft das Verfahren hier und bei Reaktion 2 wie oben beschrieben.

Die Mischverbindungen lassen sich als Düngemittel verwenden, die im Boden erst langsam aufgeschlossen werden. Das Na- bzw. K-Ion ist, wie aus nachfolgender Tabelle hervorgeht, besser wasserlöslich, als in den entsprechen-

000048/1718

BAD ORIGINAL

den CaSO_4 -freien Verbindungen.

Die Löslichkeit wurde bestimmt, indem etwa 2 g Produkt in 100 ml H_2O 3, 24, 48, z.T. 96 und 192 Stunden geschüttelt wurden. Danach wurde filtriert, der Filtrerrückstand getrocknet und das noch im Feststoff befindliche Na bzw. K bestimmt.

Stunden geschüttelt	0	3	24	48	96	192
$\text{MgNaPO}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ 1)						
% Na	13,6	11,1	8,92	8,84	8,72	9,42
% von 0	100	81,7	65,6	65,0	64,3	69,3
$\text{MgNaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{CaSO}_4$						
% Na	10,0	6,7	4,0	3,7	3,5	4,0
% von 0	100	67,0	40,0	37,0	35,0	40,0
$\text{MgNaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$						
% Na		4,7	3,0	2,4	—	1,8
% von 0	100	60,0	39,1	31,0	—	23,3
$\text{MgNaPO}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$ 3)						
% Na	7,8	—	7,24	5,85	—	6,61
% von 0	100	—	92,8	75,0	—	84,8
$\text{MgNaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1,5 \text{CaSO}_4$						
% Na	6,3	3,9	—	—	—	—
% von 0	100	62,0	—	—	—	—
$\text{MgNaPO}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ 2)						
% Na	13,6	—	11,2	12,1	12,4	13,2
% von 0	100	—	82,6	88,8	91,4	97,0
$\text{MgKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1)						
% K	22,1	18,5	12,3	11,7	—	11,5
% von 0	100	83,8	55,7	53,0	—	52,2
$\text{MgKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{CaSO}_4$						
% K	13,3	11,9	6,4	4,5	—	3,35
% von 0	100	89,6	48,3	33,9	—	25,2
$\text{MgKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$						
% K	11,9	8,3	4,7	2,5	—	2,5
% von 0	100	69,8	39,2	21,1	—	21,1
$\text{MgKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$ 3)						
% K	11,9	—	9,0	7,8	—	6,3
% von 0	100	—	75,7	65,6	—	52,6

009848/1736

BAD ORIGINAL

Stunden geschüttelt	0	3	24	48	96	192
$MgKPO_4 \cdot H_2O + 1,5 CaSO_4$						
% K	8,4	7,2	3,8	3,1	—	2,9
% von 0	100	85,8	45,1	37,3	—	34,6
$MgKPO_4 \cdot H_2O^{2)}$						
% K	22,1	—	17,3	18,5	18,9	18,9
% von 0	100	—	78,1	83,7	85,6	85,6

- 1) Die Verbindungen wurden aus MgO , Na - bzw. KOH und H_3PO_4 in einer Brei-reaktion hergestellt.
- 2) Die Verbindungen wurden aus $MgSO_4$, $NaOH$ bzw. KOH und H_3PO_4 in Wasser gefüllt.
- 3) Mechanisches Gemisch der gefüllten Produkte ²⁾ mit $CaSO_4$.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, hat man es in der Hand, die Wasserlöslichkeit der Alkali-Ionen zu steuern, und zwar 1. durch die Art der Herstellung und 2. durch Einbau von Gips. Gleichzeitig wird die eingangs erwähnte Verbindung ¹¹³²⁷ der Produkte erreicht, sodaß Na - bzw. K - Depotdünger gefertigt werden können, deren Preise durchaus mit denen heute auf dem Markt befindlichen P_2O_5 -Düngemitteln konkurrieren können.

Eine weitere interessante Einsatzmöglichkeit für die $MgNaPO_4$ -Mischverbindungen mit Gips sind die Mineralfutter. Die heute auf dem Markt befindlichen Produkte haben für Rinder folgende Rahmenezusammensetzungen:

% Ca	Na	Mg	P	
10,1 - 13,9	8,5 - 10,0	1,8 - 3,3	13,0 - 14,5	bei 30 % P_2O_5
				und
7,5 - 10,4	7,5 - 11,2	4,0 - 13,5	8,0	bei 18 % P_2O_5

Als Vergleich sei die Zusammensetzung zweier hier beschriebener Verbindungen angeführt:

	Ca	Na	Mg	P
$MgNaPO_4 \cdot H_2O + 0,5 CaSO_4$	8,5 - 9,5	9,3 - 10,3	10,5 - 11,2	13,2 - 13,6
$MgNaPO_4 \cdot H_2O + CaSO_4$	13,0 - 14,3	7,0 - 9,0	7,6 - 8,4	9,8 - 10,8

Die Verbindungen allein sind Mineralfutter, die spezifisch gegen Weidetetanie einsetzbar sind. Aus der Vielzahl der Möglichkeiten seien zwei Mischungsbeispiele gegeben:

009848/1736

BAD ORIGINAL

- 8 -

%	Bestandteil	%	Ca	Na	Mg	P	P ₂ O ₅
50	MgNaPO ₄ ·H ₂ O + 0,5 CaSO ₄						
38	Na ₂ HPO ₄ ·2 H ₂ O						
10	CaCO ₃						
1	Vitamine						
1	Spurenelemente						
100			8,8	15,2	5,3	13,4	30
80	MgNaPO ₄ ·H ₂ O + CaSO ₄						
13	NaCl						
5	Melasse						
1	Vitamine						
1	Spurenelemente						
100			10,9	11,4	6,4	8,0	18

009848/1736

Ansprüche.

- 1) Verfahren zur Herstellung von Magnesiumnatriumphosphat-Calciumsulfat- und von Magnesiumkaliumphosphat-Calciumsulfat-Mischverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß Calciumionen zum Abfangen der Sulfationen verwendet werden und dadurch die billigeren Alkalisulfate anstelle der Hydroxyde eingesetzt werden können.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß nach Gleichung $(0,5 \text{ CaO} + 0,5 \text{ MgO}) + 0,5 \text{ MgO} + \text{A}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{MgAPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ CaSO}_4$ hergestellt wird (A = K oder Na). $(0,5 \text{ CaO} + 0,5 \text{ MgO})$ kann ein Gemisch der beiden Oxyde, oder gebrannter Dolomit sein.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß nach Gleichung $(0,5 \text{ CaO} + 0,5 \text{ MgO}) + 0,5 \text{ CaO} + (0,5(\text{MgSO}_4 \cdot x \text{ H}_2\text{O} + \text{A}_2\text{SO}_4)) + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{MgAPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$ hergestellt wird, wobei die bergmännisch gewonnenen Mischkristalle Kalimagnesia (Schönit oder Leonit) und Astrakanit verwendet werden können, aber auch molare Mischungen von Magnesiumsulfat und Kalium- bzw. Natriumsulfat.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß anstelle von CaO und H_3PO_4 Superphosphat verwendet wird, sodaß nach Gleichung $(0,5 \text{ Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}) + 0,5 \text{ A}_2\text{SO}_4 + \text{MgO} = \text{MgAPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1,5 \text{ CaSO}_4$ hergestellt wird.
- 5) Verfahren nach Anspruch 1 - 4 dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion kontinuierlich in einem Schneckenreaktor oder Granulator in der Brei-phase durchgeführt wird.
- 6) Verwendung der nach den Ansprüchen 1 - 5 hergestellten Magnesiumalkali-phosphat-Calciumsulfat-Mischverbindungen als Düngemittel allein oder im Gemisch mit anderen als Düngemittel bekannten Stoffen, wie Ammonnitrat, Ammonsulfat, Harnstoff, Kaliumsulfat, ~~KXX~~ Kaliumchlorid etc.
- 7) Verwendung der nach den Ansprüchen 1 - 5 hergestellten Magnesiumalkali-phosphat-Calciumsulfat-Mischverbindungen als Mineralfutter allein oder im Gemisch mit anderen, als Mineralfutterzusätze bekannten, Stoffen, wie Natriumchlorid, Natriumphosphat, Calciumphosphat, Kalk, Molasse, Kleie, Spuren-Elemente, Vitamine etc.

BEST AVAILABLE COPY

009848/1736

BAD ORIGINAL

Literaturverzeichnis:

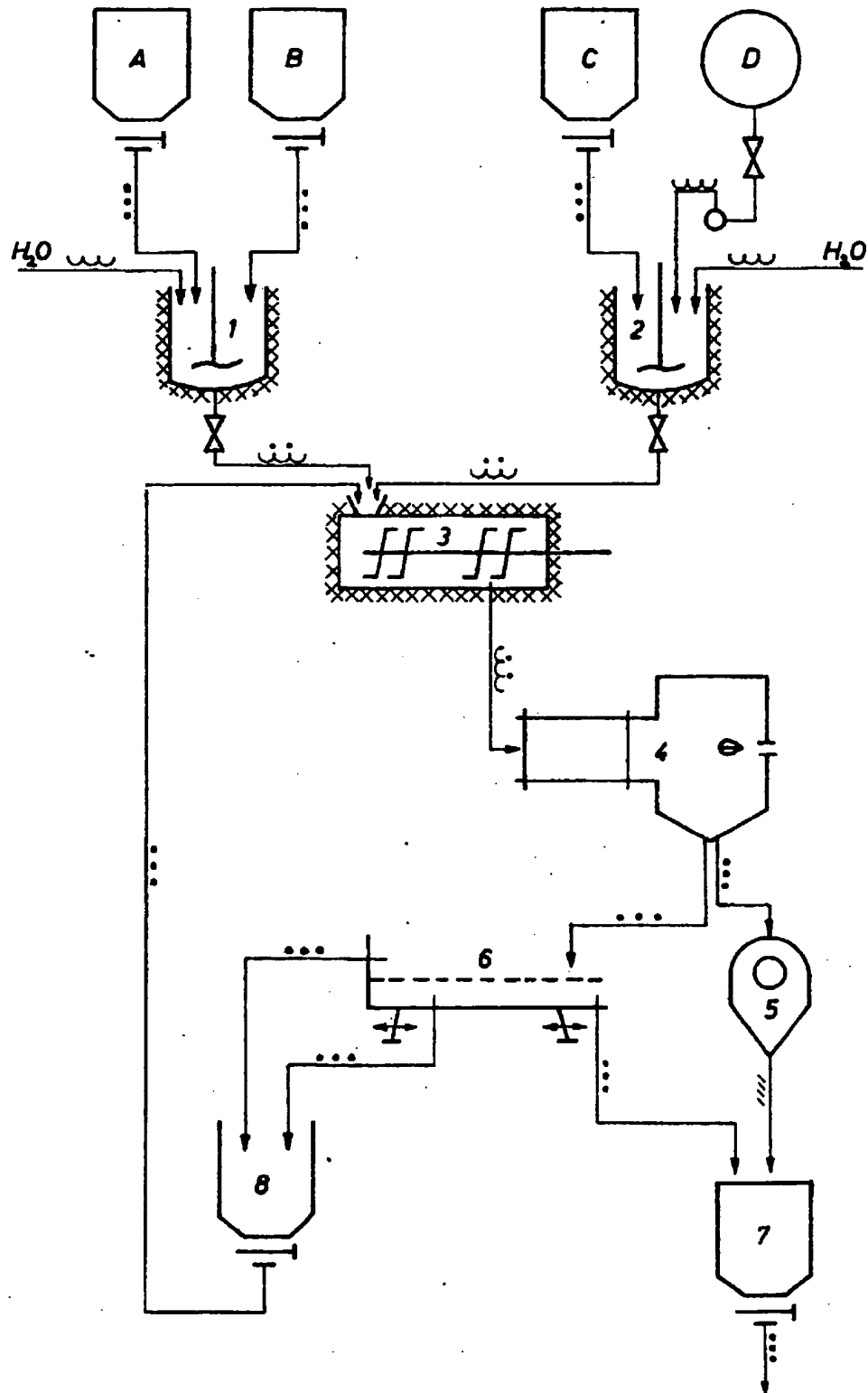
- 1) W.R. Grace & Co., Holl. Pat. 6405548, 19. 3. 1964
- 2) H. Bassett und W. L. Bedwell, J.chem.Soc. (London) 1931, 865

000848/1735

BAD ORIGINAL

BEST AVAILABLE COPY

-M-



009848/1736

BEST AVAILABLE COPY